

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-68296

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)4月8日

B 41 M 5/26

G 11 B 7/24

G 11 C 13/04

7447-2H

A-8421-5D

6549-5B

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 光学情報記録部材

⑯ 特 願 昭59-192003

⑰ 出 願 昭59(1984)9月13日

⑱ 発 明 者	木 村	邦 夫	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	高 尾	正 敏	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	赤 平	信 夫	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	竹 永	睦 生	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社			門真市大字門真1006番地
⑲ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男			外1名

明 細 書

1. 発明の名称

光学情報記録部材

2. 特許請求の範囲

(1) Te と O と Pd とを含んで構成され、 Te と O と Pd の総和に対する Pd の含有量が5~40 atm%で、かつ酸素の含有量が20~60 atm%である光学記録薄膜を有することを特徴とする光学情報記録部材。

(2) Pd の含有量が8~35 atm%で、かつ酸素の含有量が30~55 atm%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光学情報記録部材。

(3) 酸素が TeO_2 として含まれている特許請求の範囲第1項記載の光学情報記録部材。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は光、熱等を用いて高速かつ高密度に光学的な情報を記録、再生できる光学情報記録部材に関するものである。

従来例の構成とその問題点

レーザー光線を利用して高密度な情報の記録、再生を行なう技術は公知である。このような記録再生に用いる記録媒体として基板上に Te と TeO_2 の混合物である TeO_{x_1} ($0 < x_1 < 2$) を主成分とする薄膜を設けたものがある(特開昭50-46317号公報, 特開昭50-46318号公報, 特開昭50-46319号公報, 米国特許第3971874号明細書)。添加成分としては PbO_{x_5} ($0 < x_5 < 1$), SbO_{x_6} ($0 < x_6 < 1.5$), VO_{x_7} ($0 < x_7 < 2.5$) 等が使用される。このような記録媒体は再生用の光ビームの照射において透過率変化を大きく得ることが出来る。

しかし、記録、再生装置の小型化、簡易化を図る場合に使用し得るレーザー光源の出力には限度があり、小型の出力20mW以内のHe-Neレーザー発振装置、半導体レーザー発振装置等を使用して記録、再生を行なうには従来の TeO_x ($0 < x < 2$) を主成分とする薄膜を備えた記録媒体では感度が不十分である。また、情報を反射光量変

化で再生する場合には十分な変化量を得られない。

次に、前記欠点を補うものとして、 TeO_x ($0 < x < 2$) に、融点の低い添加材料を適用し、状態変化のスレッシュホールド温度を下げる試み、例えば TeO_x ($0 < x < 1.5$) (Te_2O 融点 300°C) を添加する方法が有る。

一方状態変化に伴う光学特性の変化を大きくするため、媒体の屈折率を大きくする方法があり、このため、イオン分極率の大きいかつ密度の大きい添加材料を用いる試みがなされている。例えば BiOx_2 , InOx_2 ($0 < x_2 < 1.5$) 等である (特願昭53-109002, 特願昭54-71506)。

これらの方法によって、 TeO_x を主成分とする記録媒体は、半導体レーザーによる記録、反射光量変化による再生等が可能となった。

しかし、情報社会の進展に伴ない、これまで以上に情報伝達の高速化が要求されるようになると従来以上の記録速度、再生速度、それに伴う記録感度の向上が必要となってきた。

発明の目的

のではないかと考えられる。そこで、記録速度を高めるためには、この状態変化をいかに速く終了させるかということが大きな要素であると考えられる。ところで従来の TeO_x 系薄膜においては、記録時に Te 粒子が状態変化を起こす場合、 TeO_2 のバリアがあるため安定な結晶状態になるための構造緩和に若干の時間を要する場合があった。こうした記録部材は、情報として映像などを記録する場合は何ら問題とはならないが、高速の応答性が必要とされるコンピュータ用ディスクとして用いる場合などは、機器設計上の制限が加わり好ましくない。

本発明は、こうした現状に鑑みなされたもので、 Te と TeO_2 の混合物である TeO_x に添加したものを基本組成とする薄膜を記録層とし、かつ膜中の Te , O , Pd の原子数の割合を制御することにより、従来の TeO_x 系記録薄膜よりも、はるかに短い時間で記録が完了する、すなわち、はるかに高速の記録、再生を可能とする光学記録媒体を得ることができる。

本発明は従来の TeO_2 と Te の混合物である TeO_x を主成分とする光学記録膜を改良し、 TeO_x 薄膜の特長、例えば耐湿性が良いといった利点を残しながら、記録速度、記録感度が従来に比べて大幅に向上した光学情報記録部材を提供するものである。

発明の構成

本発明の光学情報記録部材は、基板上に形成された光学記録膜が、少なくとも Te , O , Pd の3元素を含んで構成され、前記3元素の膜中の原子数の割合は、 Pd が $6 \sim 40 \text{ at}\%$ 、酸素が $20 \sim 80 \text{ at}\%$ であることを特徴とする。

実施例の説明

TeO_2 と Te の混合物である TeO_x 薄膜は、レーザー光等の高密度な光を照射するとその光学定数が変化し、見た目に黒くなる。この変化を利用して情報を光学的に記録、再生するわけであるが、この変化は、光照射-吸収-昇温というプロセスを経て、膜中の Te 粒子の状態変化、すなわち、結晶粒が成長することによる光学的変化に基づくも

従来の Te もしくは Te と TeO_2 との混合物に第3の物質を添加して光学記録特性を向上させた例がある。しかしながら、それらは、 Ge や Sn , Pb , Si , Sb , Se などの比較的共有結合性の強い元素で、 Te もしくは Te と TeO_2 との混合物と容易にガラス状態を作りやすい物質に限られていた。本発明は、添加する物質として金属結合性の強い元素 Au , Ag , Cu , Pd 等の内より特に Pd を選択したもので、本発明の範囲にある場合に限り特異的に Pd の添加効果が発揮される。本発明における Pd の役割は以下のように推察される。

Pd は TeO_x 系薄膜中において記録時、 Te の状態変化を促進するものであり、つまり結晶核のような働きをしていると考えられ、高速で記録を完了するために少量で大きな効果を得られると想像される。また記録時高速で Te の状態変化が完了するということは、例えばレーザー光の照射部が軟化あるいは熔融すると考えたとき、膜の粘性が小さいうちに状態変化が完了するということの意味しており、したがって結晶性のより進んだ Te

の結晶粒子が生成されていると想像される。その結果として再生光のより大きな反射率変化が得られ、高いCN比が得られると考えられる。また、 TeOx はPd を添加することによって光の吸収効率が大きくなる。この結果、より低いパワーのレーザー光でも書き込みが可能となり高感度となる。さらにPd はその性質上酸化を受けないために既知の TeOx 膜の優れた耐湿性を損なうことはないと思われる。

本発明は、 Te , O , Pd を必須成分として構成されるが、膜の光学的特性、並びに耐熱性を改良する上で、 Ge , Sn , Al , Cu , Ag , Au , Se , Bi , In , Pb , Si , Pt , Sb , As , V , Cr , Co , Ni より選択される元素を一種以上含むことは任意である。本発明の光学情報記録部材は、記録・再生のみの記録材料としての機能の他、情報の書き換えが可能で記録材料にも応用できるもので、この場合は上述した元素を少なくとも一種以上添加し、消去特性を改善させることが可能である。

次に本発明におけるPd の添加量について述べ

次に酸素の含有量について述べる。

本発明の組成において酸素のほとんどは膜中の Te と TeO_2 を形成して存在している。膜中の TeO_2 の存在量は、膜の耐湿性を左右する上で重要で、 TeO_2 の量が多い程、耐湿性が優れている。したがって膜中では、酸素の含有量が多い程、望ましい訳であるが、多すぎると Te , Pd の含有量が、相対的に小さくなるので、膜の光吸収効率が低下し感度が低下すると同時に、記録前後における反射率の変化量が小さくなり高いCN比が得られなくなってしまふ。本発明では、酸素の含有量は、 Te , O , Pd の総和に対して20~60 atm%であるが、20 atm%以下では耐湿性に劣り、逆に60 atm%を越えると、記録感度が低下する。

本発明の範囲内で必須成分である Te , O , Pd についての特に好ましい組成は、Pd が8~35 atm%で、かつ酸素は30~55 atm%である（実施例1で詳述）。

次に図面を参照しながら本発明を詳しく説明する。

る。

本発明におけるPd の添加量は、 Te , O , Pd の量の総和に対して5~40 atm%である。Pd は、膜中において TeOx の Te と部分的に PdTe として非晶質状態で存在していると思われる。これがレーザーなどで加熱されると、非晶質状態の PdTe は結晶質となり光学的変化をもたらす。膜中で PdTe は、必ずしも量論組成でいる必要はなく $\text{PdTe}-\text{Te}$ の合金組成で存在していればよく、 PdTe の役割は結晶核となり全体の結晶化速度を促進させると考えられる。したがってPd の量は Te よりも少なくとも充分である。しかしながら、Pd の添加量が5 atm%より少ないと、膜中での PdTe の結晶核が少なくなり結晶化の高速性は期待できない。Pd の添加量が多くなると光の吸収効率が向上し、記録感度が良好となるが、40 atm%を越えて添加すると膜中の Te の相対量が減少し、記録前後の反射光量変化が低下してしまふ。したがってPd の添加量は5~40 atm%の範囲とする必要がある。

第1図は本発明による光学情報記録部材の断面図である。

1は基板であり、金属、例えばアルミニウム、銅等、ガラス、例えば、石英、バイレックス、ソーダガラス等、あるいは樹脂、例えばABS樹脂、ポリスチレン、アクリル、ポリカーボネート、塩ビ等、又透明フィルムとしては、アセテート、テフロン、ポリエステル等が使用できる。中でも、ポリカーボネート、アクリル板等を使用する場合、透明性がすぐれており、形成せしめた信号像を光学的に再生する際に有効である。

2は記録薄膜であり、基板1上に蒸着、スパッタリング等によって形成される。蒸着には抵抗加熱のように他部から加熱する方法と電子ビームのように試料を直接加熱する方法があり、どちらも使用可能である。しかし、蒸着の制御性、量産性等から考えて電子ビーム法の方が優れている。以下電子ビーム法を用いて、 Te , O , Pd の3元素からなる薄膜を製造する方法について述べる。

基板上に Te , O , Pd の混合物を形成するわけで

あるが、実際にはTe, TeO₂, Pd の混合物を形成することになり、そのために3源蒸着が可能な蒸着機を用いて、それぞれのソースからTeO₂, Te, Pd を蒸着する。また2源ソースを用いる場合は、一方からPd を蒸着し、他方からはTeO₂ とTeO₂ を一部還元する作用を有する金属粉末、例えば、Al, Cu, Fe, Crなどを混在させ、所定の温度で熱処理したものを用いて、TeO₂ とTeを同時に蒸着し、基板上にTeO₂, Te, Pd の混合物を形成する。また1源ソースを用いる場合は、前記2源ソースを用いる場合のTeO₂とTeを蒸着する側のソースにPd も混在させて、TeO₂, Te, Pd を1源より蒸着することも可能である。

以下、より具体的な例で本発明を評述する。

実施例1

3源蒸着が可能な電子ビーム蒸着機を用いて、TeO₂, Te, Pd をそれぞれのソースから、150 rpmで回転する厚さが1.1mm, 直径が200mmのアクリル樹脂基板上に蒸着を行い、光ディスクを試作した。蒸着は真空度 1×10^{-5} Torr 以下で

行ない、薄膜の厚さは1200Åとした。各ソースからの蒸着速度は記録薄膜中のTe, O, Pd の原子数の割合を調整するためにいろいろと変化した。

上記方法により作成した種々の光ディスクのオージェ電子分光法(以下AESと略す)による元素分析結果と、1800rpmで回転する光ディスクの中心から75mmの位置に、記録完了時に最もCN比が大きくなるようなレーザーパワーで書き込んだ単一周波数5MHzの信号の、記録後33 msec(レーザー光を照射してから光ディスクが1回転するのに要する時間)経過時のCN比と2 min(すべての光ディスクで記録は完了していた)経過時のCN比、および耐湿性試験の結果を第1表に記す。

(以下 余 白)

第 1 表

ディスク No.	AES元素分析結果 (atm%)			信号記録のCN 比(dB)		耐湿 性	総合 評価
	Te	O	Pd	53 msec 後	2 min 後		
No. 1	28	60	12	41	41	○	△
No. 2	39	55	6	50	50	○	○
No. 3	36	48	16	57	57	○	○
No. 4	25	35	40	51	51	○	△
No. 5	20	34	46	46	46	○	×
No. 6	43	49	8	54	54	○	○
No. 7	54	42	4	55	56	○	△
No. 8	34	42	24	53	53	○	○
No. 9	33	32	35	51	51	○	○
No. 10	59	36	5	53	55	○	△
No. 11	49	33	18	59	59	○	○
No. 12	66	30	3	55	57	○	△
No. 13	66	20	14	51	51	△	△
No. 14	72	18	10	55	55	×	×
No. 15	69	23	8	58	58	○	○
No. 16	73	17	10	58	58	×	×
No. 17	50	30	20	62	62	○	○
No. 18	68	32	0	50	56	○	×
No. 19	61	39	0	47	53	○	×
No. 20	48	52	0	40	48	○	×

なお、前記記録再生試験は第2図のような系で行なった。光導体レーザー14を出た波長830nmの光は第1レンズ15によって近似平行光3となり第2のレンズ4で丸く整形された後、第3のレンズ5で再び平行光になり、ミラー6で光軸を変換された後ハーフミラー11を介して第4のレンズ7で、光ディスク上に波長限界約0.8mmの大きさのスポット9に集光される。この円スポット9によって照射された光ディスク8上の記録膜はTeの状態変化による黒化変態し記録が行われる。ここで半導体レーザーを変調して光ディスク上に情報信号を記録することができる。

信号の検出は、光ディスク面8からの反射光10をハーフミラー11を介して受け、レンズ12を通じて光感応ダイオード13で行なった。

第1表においてレーザー光照射後33 msecより2 minの方がCN比が大きいものは、33 msec後にはまだ薄膜中でTeの結晶粒の成長が進んでいるものと考えられ記録がまだ完了していないことを示し、レーザー光照射後33 msecと2 minで

CN比が同じものは33 msec 後に記録が完了していることを示している。

また、耐湿性試験は光ディスク作製時にガラス基板上(18×18×0.2mm)にも記録薄膜を蒸着して耐湿性試験用サンプルとし、50℃、90%RH中に放置することにより行ない、第1表における耐湿性評価は、10日目の状態が顕微鏡観察で何ら変化の認められないものが○で、多少の変化が認められたものが△、結晶化が進んで黒い模様が認められたもの、あるいは膜中のTeが酸化して透過率が増大したものを×とした。

第1表から明らかなように、記録完了後のCN比が60 dB以上で、かつレーザー光照射後33 msec には記録が完了しており、かつ耐湿性の良好なTe-O-Pd系薄膜の組成(総合評価において△以上)は、Pdが5~40 at%で、酸素は20~60 at%である。さらに好ましい組成(総合評価で○)は、Pdが8~35 at%、Oは30~55 at%であることがわかる。

なお、第2表に本実施例におけるPdの代わり

に参考例としてAgおよびCuを用いて、Te-O-Ag系薄膜およびTe-O-Cu系薄膜を有する光ディスクを作製し、かつ本実施例と同様の試験を行なった結果を示す。第2表から明らかなようにAgおよびCuを添加した場合にはPdを添加した場合のような信号の高速な記録完了は得られなかった。

第2表

ディスクNo	AES元素分析結果			信号記録直後のCN比(dB)		耐湿性
	Te(at%)	O	Ag	33msec後	2min後	
No. 21	59	39	2	45	50	○
No. 22	52	43	5	40	43	○
No. 23	66	27	7	46	52	○
No. 24	49	37	14	38	44	○
No. 25	42	38	22	35	39	○
	Te	O	Cu			
No. 26	70	27	3	47	52	△
No. 27	48	47	5	38	43	×
No. 28	57	38	5	40	43	×
No. 29	59	30	11	36	40	×
No. 30	41	40	19	32	35	×

実施例2

2源ソースにより蒸着可能な電子ビーム蒸着機を用いて一方のソースからPdを、他方のソースからTeとTeO₂を蒸着し光ディスクを作製した。ここで一つのソースからTeとTeO₂を同時に蒸着した方法について説明する。まず出発原料としてTeO₂ 85 wt%, Al 15 wt%を少量のアルコールを用いて混合し、その粉末25gを石英ボートに乗せ、電気炉を用いて700℃でN₂ガスを流しながら2時間焼成してTeO₂の一部を還元し、この焼成物を粉砕しプレスして成型体(ペレット)を得、これを蒸着した。上記の方法により実施例1と同様のアクリル樹脂基板上に、蒸着速度がPdは1 Å/S、(Te+TeO₂)は20 Å/Sで蒸着し、1200 Åの記録薄膜を形成し光ディスクを作製した。

上記記録薄膜をAESにより元素分析した結果、Te: 60 at%, O: 30 at%, Pd: 10 at%であった。また実施例1と同様の記録再生試験および耐湿性試験を行なったところ、レーザ

ー光照射後33 msecと2 minでのCN比は共に62 dBであって高速に記録が完了していることが確認され、また耐湿性評価は○であった。

実施例3

一つのソースのみから蒸着してTe-O-Pd薄膜を得るために、出発原料として、TeO₂: 60 wt%, Al: 10 wt%, Pd: 30 wt%を少量のアルコールを用いて混合し、粉末25gを石英ボートに乗せ、電気炉を用いて700℃でN₂ガスを流しながら2時間焼成してTeO₂の一部をAlで還元し、この焼成物を粉砕しプレスしてペレットを得、これを蒸着した。上記の方法により実施例1と同様にアクリル樹脂基板上に、蒸着速度を20 Å/Sとして蒸着し、1200 Åの記録薄膜を形成し光ディスクを作製した。

上記記録薄膜をAESにより元素分析した結果Te: 57 at%, O: 36 at%, Pd: 7 at%であった。また実施例1と同様の記録再生試験および耐湿性試験を行なったところ、レーザ光照射後33 msecと2 minでのCN比は共に60 dB

であって高速に記録が完了していることが確認され、また耐湿性評価は○であった。

発明の効果

本発明による光学情報記録部材は、少なくとも Te, O, Pd からなり、前記 Pd の含有量は 5 ~ 40 at% (好ましくは 8 ~ 35 at%) かつ、酸素の含有量が 20 ~ 60 at% (好ましくは 30 ~ 55 at%) の範囲で構成される薄膜を光学記録膜として有することにより、従来の TeO₂ 薄膜を有する光学情報記録部材よりも記録速度、CN 比で大幅にまざるものであり、かつ優れた耐湿性を有するものである。

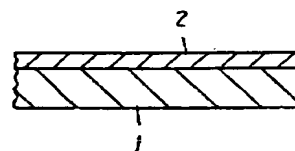
4、図面の簡単な説明

第1図は本発明による光学情報記録部材の一例を示す要部断面図、第2図は本発明による光ディスクに情報信号を記録・再生する装置の概略図である。

1 ……基板、2 ……記録薄膜。

代理人の氏名 弁護士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図

